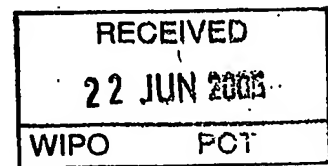


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

10 2004 029 389.9

Anmeldetag:

17. Juni 2004

Anmelder/Inhaber:Refractory Intellectual Property
GmbH & Co. KG, Wien/AT**Bezeichnung:**

Gebranntes feuerfestes Formteil

IPC:

C 09 K, B 22 C, F 27 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 23. Mai 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Schäfer

Anmelderin

Refractory Intellectual Property
GmbH & Co. KG
Wienerbergstraße 11

A-1100 Wien

RFP 16905 ha

Gebranntes feuerfestes Formteil

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft ein gebranntes feuerfestes Formteil.

Feuerfeste Formteile werden als Steine oder in Sonderformarten, beispielsweise als Rohre, Ausgüsse, Düsen, Platten, insbesondere zur Ausrüstung von metallurgischen Schmelzgefäßen eingesetzt.

Das Schwergewicht der Erfindung liegt im Bereich der sogenannten Funktionalprodukte, also der genannten Sonderformate.

Zum Beispiel bei Schieberverschlussystemen für die Durchflussregelung von flüssigem Stahl sind hochwertige feuerfeste Produkte notwendig, die unter anderem folgende Eigenschaften aufweisen müssen:

- Sie müssen gegenüber aggressiven Bestandteilen des flüssigen Stahls beziehungsweise einer zugehörigen Schlacke beständig sein,
- sie sollen eine gute Temperaturwechselbeständigkeit aufweisen, um eine Rissbildung z. B. beim ersten Kontakt mit heißem Stahl zu vermeiden,
- die Platten müssen gute Gleiteigenschaften aufweisen, weil sie relativ zueinander bewegt werden. Dabei muss gleichzeitig eine hundertprozentige Dichtigkeit entlang der Plattenebene (mit Ausnahme des Auslaufbereiches) gewährleistet sein.

Für sogenannte Freilaufdüsen oder andere Funktionalprodukte gelten zumindest die Anforderungen an Thermoschockbeständigkeit und Heißfestigkeit analog.

Der Stand der Technik greift bei diesem Anforderungsprofil auf Werkstoffe auf Basis Zirkonoxid zurück, also Werkstoffe auf Basis ZrO_2 . Die Herstellung der Produkte erfolgt mit feinkeramischen Produktionsmethoden, um zum Beispiel eine hohe Dichte zu erreichen. Die Rohstoffe, beispielsweise Baddeleyit, werden in einer Kornfraktion $< 0,5 \text{ mm}$ eingesetzt und auf Fraktionen d_{50} um $5 \text{ }\mu\text{m}$ und weniger gemahlen. Nach Granulation des Materials und Zugabe eines Bindemittels erfolgt die Formgebung durch Pressen bei Drücken von beispielsweise 120-160 MPa. Nach dem folgenden Brand, beispielsweise bei Temperaturen zwischen 1600 und 1700 °C in

oxidierender Atmosphäre, lässt sich eine Rohdichte von ca $4,7 \text{ g/cm}^3$ und ein offenes Porenvolumen von etwa 15 % erreichen. Die Brennschwindung liegt bei etwa 10 %.

Durch ein- oder mehrmaliges Tränken mit Teer wird das Produkt anschließend veredelt, wobei die offene Porosität auf rund 4-5 Vol.-% sinkt. Nach der anschließenden Temperung bei ca. 500°C entweichen flüchtige Bestandteile des Teers. Der Rest-Kohlenstoffgehalt liegt bei ca. 1-2 Gew.-%, bezogen auf das Formteil insgesamt.

Produkte dieser Art haben sich im Wesentlichen bewährt. Nachteilig ist ihre hohe Brennschwindung. Die hohe Dichte und der Umstand, dass ein Großteil der offenen Porosität aus Mikroporen ($d_{50} < 3 \mu\text{m}$) besteht, verhindern zum einen eine weitere, intensivere Teertränkung und sind auch Ursache für eine unzureichende Thermoschockbeständigkeit.

Entsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein gebranntes feuerfestes Formteil, insbesondere zur Herstellung von Funktionalprodukten der genannten Art, anzubieten, bei dem sich die genannten Eigenschaften vorteilhaft ergänzen.

In systematischen Versuchen wurden verschiedene Parameter, wie Kornaufbau, Porosität, Tränkungsverhalten etc. näher untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass unter anderem die erhebliche Brennschwindung bei Produkten-gemäß Stand der Technik nachteilig ist. Diese kann deutlich

reduziert werden, wenn als Grundstoff zur Herstellung ein bereits einmal gebranntes Material eingesetzt wird, nachstehend als Sekundärmaterial bezeichnet. Dieses Sekundärmaterial kann das Material sein, welches vorstehend als Stand der Technik beschrieben wurde. Erfindungsgemäß wird es als Sekundärmaterial zu einer Körnung gebrochen, mit einem Bindemittel, beispielsweise Stärke, konfektioniert, zu dem gewünschten Formteil gepresst und anschließend gebrannt. Durch die Verwendung des gebrannten Sekundärrohstoffes sinkt die Brennschwindung drastisch. Gleichzeitig erhöht sich die Porosität nach dem Brand, weil zwischen den Körnern des Sekundärrohstoffes zusätzliches Porenvolumen entsteht. Diese Poren sind deutlich größer als die Poren innerhalb des einzelnen Korns (des Sekundärgrundstoffs), so dass auch eine anschließende Teertränkung erleichtert wird und deutlich mehr Kohlenstoff in das Formteil infiltriert werden kann.

In ihrer allgemeinsten Ausführungsform betrifft die Erfindung danach ein gebranntes feuerfestes Formteil, dessen Gefüge

- zu mindestens 75 Gew.-% aus einem vorgebrannten refraktären Sekundärmaterials einer Körnung bis 3 mm besteht, und
- ein Porenvolumen zwischen 10 und 30 % aufweist, das nach dem Brand des Formteils zumindest teilweise mit einem C-haltigen Material gefüllt wurde, wobei
- der Kohlenstoffgehalt, bezogen auf das Formteil, > 3 Gew.-% beträgt.

Der Anteil des refraktären Sekundärmaterials liegt nach Ausführungsformen über 80, 85, 90 oder aber auch über 95 Gew.-%, wobei die Körnung auch < 2 mm oder < 1 mm gewählt werden kann. Nach einer Ausführungsform wird eine Körnung d_{50} zwischen 0,4 und 0,6 mm eingesetzt. Entsprechend liegt der Anteil sonstiger Versatzkomponenten (hierzu gehört nicht das C-haltige Füllmaterial) bei < 5 , < 10 , < 15 , < 20 oder < 25 Gew.-%, beispielsweise mit Mindestanteilen von 3, 5, 8, 10, 15 oder 20 Gew.-%.

Während das einzelne Korn (entsprechend dem Stand der Technik) eine Porosität von beispielsweise 10 oder 15 Vol.-% aufweist, ergibt sich durch den zweiten Brand ein deutlich höheres offenes Porenvolumen durch Zwickel (Freiräume) zwischen den einzelnen Körnern des Sekundärmaterials.

Beispielsweise weisen mindestens 50 % der Poren einen Durchmesser $> 6 \mu\text{m}$ auf, während im Stand der Technik der überwiegende Teil der Poren einen Durchmesser $< 3 \mu\text{m}$ besitzt. Erfindungsgemäß können die Poren auch Durchmesser von $10 \mu\text{m}$ und mehr aufweisen.

Nach einer Ausführungsform beträgt die Untergrenze für das offene Porenvolumen (nach dem Brand, aber vor dem Tränken) statt 10 % : 15 % oder 20 %.

Das Formteil kann einfach oder mehrfach mit einem kohlenstoffhaltigen Material, beispielsweise Teer, Pech oder dergleichen getränkt werden. Aufgrund des größeren Porenvolumens und der Poren mit größerem Durchmesser lässt sich der Rest-Kohlenstoffgehalt des getränkten und anschließend getemperten Bauteils auf Werte > 5 Gew.-% einstellen.

Das vorgebrannte refraktäre Sekundärmaterial besteht nach einer Ausführungsform zu mindestens 90 Gew.-% aus ZrO_2 . Dabei kann es sich um reines-Zirkoniumdioxid handeln oder Zirkonoxid, welches beispielsweise

durch MgO und/oder CaO stabilisiert oder teilstabilisiert wurde. Geeignete Ausgangsrohstoffe finden sich bei Schulle „Feuerfeste Werkstoffe“, 1. Aufl. 1990, 221-223 (ISBN 3-342-00306-5). Ein geeignetes Sekundärmaterial ist auch ein Recyclingmaterial. Dies kann Produktionsabfall oder gebrauchtes Material sein.

Nach dem Tränken des Formteils mit dem kohlenstoffhaltigen Material und der anschließenden Temperung des Formteils beträgt die verbleibende Porosität nach einer Ausführungsform zwischen 4,5 und 7,5 Vol.-%.

Neben den erfindungsgemäß vorgesehenen mindestens 75 Gew.-% Sekundärrohstoff können analog bis zu 25 Gew.-% anderer refraktärer Komponenten dem Versatz zugegeben werden, beispielsweise Primärmaterialien analoger mineralogischer beziehungsweise chemischer Zusammensetzung, also beispielsweise Baddeleyit. Vorzugsweise wird dieses Primärmaterial im Feinkornbereich eingesetzt. Es dient damit gleichzeitig der partiellen Verfüllung der Zwickel zwischen den größeren Körnern des Sekundärrohstoffes.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert:

85 Gew.-% vorgebranntes und < 1 mm gekörntes ZrO_2 werden mit 15 Gew.-% Baddeleyit (nicht vorgebrannt) der Korngröße < 1 mm mit Stärke (als Bindemittel) gemischt und anschließend bei 130 MPa zu einem Formkörper gepresst.

Nach einer Trocknung wird der Formkörper bei 1640 °C in oxidierender Atmosphäre gebrannt. Er weist anschließend eine Rohdichte von ca. 4,2 g/cm³ und eine Porosität von 25 Vol.-% auf. Die Brennschwindung beträgt 1,5 Gew.-%.

Nach dem Brand wird das Formteil mit Teer getränkt und bei 500 °C getempert. Diese Teertränkung und anschließende Temperung wird danach noch einmal ausgeführt. Der Rest-Kohlenstoffgehalt wird zu 5,5 Gew.-% bezogen auf das Formteil, ermittelt.

Die Kalt- und Heißbiegefestigkeit des Formteils ist zwar geringer als bei dem Eingangs erwähnten Produkt gemäß Stand der Technik (welches ausschließlich aus Primärrohstoffen hergestellt wurde); die drastisch verringerte Brennschwindung (nur noch ca. 1,0 %) sowie die deutlich verbesserte Infiltrationsbeständigkeit und eine gute Thermoschockbeständigkeit sind für die genannten Anwendungen als Schieberplatten bzw. als Freilaufdüse allerdings von erheblich größerer Bedeutung.

Die Unterschiede zwischen dem Stand der Technik und der Erfindung ergeben sich auch aus den beiliegenden Schliffbildern. Bild 1 zeigt ein weitestgehend homogenes Gefüge mit extrem feiner und feinverteilter Porosität. Bild 2 betrifft das erfindungsgemäße Produkt. Deutlich sind die groben Körner des Sekundärrohstoffes und die im Grenzkornbereich größeren Poren, verfüllt mit dem kohlenstoffhaltigen Material, zu erkennen.

Die Unterschiede zwischen dem Stand der Technik und der Erfindung lassen sich auch über die jeweilige Porengrößenverteilung darstellen (hier bestimmt nach der Methode der Quecksilberdruckporosimetrie).

Während der Sekundärrohstoff als solcher mehr oder weniger ausschließlich Poren mit einem Durchmesser $< 3 \mu\text{m}$ aufweist (in jedem Fall weisen mehr als 50 % der Poren einen Durchmesser $< 3 \mu\text{m}$ auf) verschiebt sich die Porengrößenverteilung bei einem erfindungsgemäßen, zweimal gebrannten Produkt auf deutlich höhere Porendurchmesser, insbesondere Werte $> 10 \mu\text{m}$.

Trägt man den Porendurchmesser (logarithmisch) gegenüber der Porenverteilung beziehungsweise der relativen offenen Porosität (jeweils in %) auf so ergibt sich für einen erfindungsgemäßen Produkt eine Porenverteilung mit einem ersten Maximum im Bereich um etwa $3 \mu\text{m}$ und ein zweites Maximum im Bereich um circa $10 \mu\text{m}$. Dabei resultiert das zweite Maximum aus der weiteren Aufbereitung des gebrannten Sekundärrohstoffs und dem zweiten Brennvorgang.

Allgemein ergibt sich ein erstes Maximum für Porendurchmesser unter $5 \mu\text{m}$ und das zweite Maximum für Porendurchmesser über $8 \mu\text{m}$.

Sofern in dieser Anmeldung Eigenschaftswerte oder Messdaten angegeben wurden, erfolgte dies jeweils unter Bezug auf die folgenden Normen bzw. Standards:

Rohdichte und Porosität	DIN EN 993-1
Biegefestigkeit:	DIN EN 993-6,7
Korngrößenverteilung (gröber ca. $100 \mu\text{m}$):	DIN ISO 3310
Korngrößenverteilung (feiner $100 \mu\text{m}$):	DIN ISO 13320
Wärmedehnung (Brennschwindung):	DIN 51045
Rest-Kohlenstoffgehalt:	ASTM C 831-93
Porengrößenverteilung	DIN 66133

Anmelderin

Refractory Intellectual Property
GmbH & Co. KG
Wienerbergstraße 11

A-1100 Wien

RFP 16905 ha

Gebranntes feuerfestes Formteil

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Gebranntes feuerfestes Formteil, dessen Gefüge
 - a) zu mindestens 75 Gew.-% aus einem vorgebranntem, refraktären Sekundärmaterial einer Körnung bis 3 mm besteht und
 - b) ein offenes Porenvolumen zwischen 10 und 30% aufweist, das nach dem Brand zumindest teilweise mit einem kohlenstoffhaltigen Material gefüllt wurde, wobei
 - c) der Kohlenstoffgehalt, bezogen auf das Formteil, > 3 Gew.-% beträgt.
2. Formteil nach Anspruch 1, dessen Sekundärmaterial in einer Kornfraktion $d_{50} < 1$ mm vorliegt.

3. Formteil nach Anspruch 1, mit einem offenen Porenvolumen, vor dem Verfüllen mit einem kohlenstoffhaltigen Material, zwischen 20 und 30%.
4. Formteil nach Anspruch 1, dessen Kohlenstoffgehalt > 5 Gew.-% beträgt.
5. Formteil nach Anspruch 1, dessen Sekundärmaterial zu mindestens 90 Gew.-% aus ZrO_2 besteht.
6. Formteil nach Anspruch 1, dessen Sekundärmaterial aus stabilisiertem, teilstabilisiertem, pseudostabilisiertem ZrO_2 oder Mischungen daraus besteht.
7. Formteil nach Anspruch 1, mit einer offenen Porosität nach Füllung mit dem kohlenstoffhaltigen Material und anschließender Temperung zwischen 4,5 und 7,5 Vol.-%.
8. Formteil nach Anspruch 1, dessen Gefüge 5-25 Gew.-% eines refraktären Primärmaterials enthält.
9. Formteil nach Anspruch 8, dessen Primärmaterial mineralogisch, chemisch oder mineralogisch und chemisch dem Sekundärmaterial entspricht.

10. Formteil nach Anspruch 8 oder 9, dessen Primärmaterial in einer Kornfraktion $< 0,3$ mm vorliegt.
11. Formteil nach Anspruch 1, dessen Sekundärmaterial ein Recyclingmaterial ist.
12. Formteil nach Anspruch 1, dessen Porenverteilung so ist, dass sich bei Auftragen von Porendurchmesser (logarithmisch) gegenüber relativer offener Porosität oder Porenverteilung mindestens zwei Maxima ergeben.
13. Formteil nach Anspruch 12, wobei ein erstes Maximum unter $5\text{ }\mu\text{m}$ und ein zweites Maximum über $8\text{ }\mu\text{m}$ liegt.

Anmelderin

Refractory Intellectual Property
GmbH & Co. KG
Wienerbergstraße 11

A-1100 Wien

RFP 16905 ha

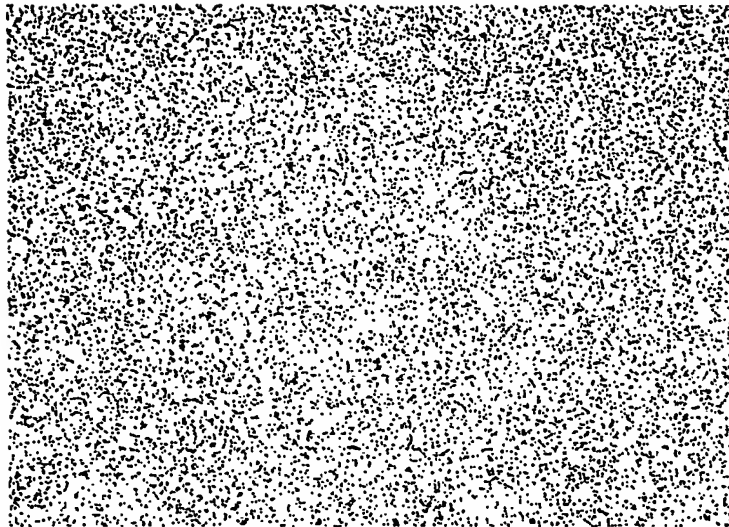
Gebanntes feuerfestes Formteil

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft ein gebranntes feuerfestes Formteil, dessen Gefüge

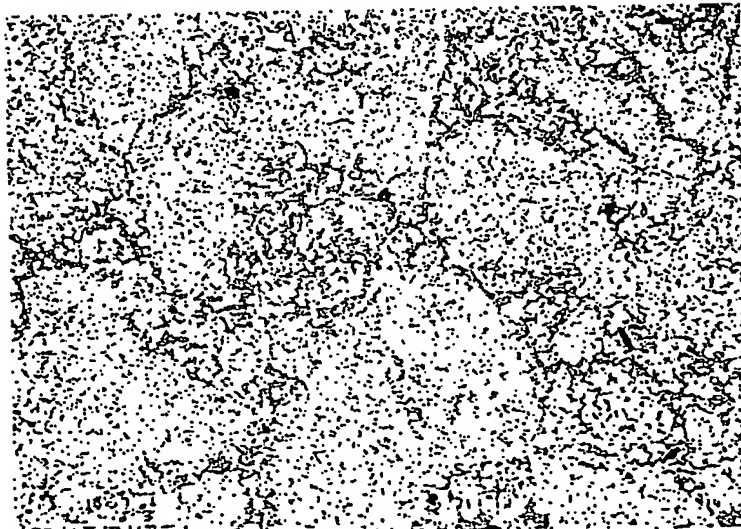
- a) zu mindestens 75 Gew.-% aus einem vorgebranntem, refraktären Sekundärmaterial einer Körnung bis 3 mm besteht und
- b) ein offenes Porenvolumen zwischen 10 und 30% aufweist, das nach dem Brand zumindest teilweise mit einem kohlenstoffhaltigen Material gefüllt wurde, wobei
- c) der Kohlenstoffgehalt, bezogen auf das Formteil, > 3 Gew.-% beträgt.

Bild 1



Vergrößerung 50fach

Bild 2:



Vergrößerung 50fach

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.